Studien

über

chemisch-analytische und mikroskopische Untersuchung des Manganstahls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät der kgl. Friedrich-Alexander-Universität

in Erlangen

vorgelegt von

Tetskichi Mukai

aus Tokio, Japan.

Mit 10 Abbildungen auf 5 Tafeln.

Freiberg in Sachsen

Craz & Gerlach (Joh. Stettner)

1892.

Studien

über

chemisch-analytische und mikroskopische Untersuchung des Manganstahls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde
der hohen philosophischen Facultät der kgl. Friedrich-Alexander-Universität
in Erlangen

vorgelegt von

Tetskichi Mukai
aus Tokio, Japan.

Mit 10 Abbildungen auf 5 Tafeln.

Freiberg in Sachsen

Craz & Gerlach (Joh. Stettner)
1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0105

Seinen lieben Eltern in Dankbarkeit
und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Im Jahre 1839 wurde von einem Engländer J. M. Heath in Sheffield zuerst die Erfahrung gemacht, durch welche er bei der Darstellung des Tiegelgussstahls den Manganzusatz gelehrt hat. Seitdem verwendet man das Mangan als Zusatz in allen Methoden für die Darstellung des Gussmetalls, sowie schmiedbaren Eisens und Stahls in geschmolzenem Zustande. Das Mangan wirkt, wie es scheint, darauf hin, die schädlichen Einflüsse der fremden Körper auf Eisen zu vermeiden, weiter reinigt, wie bekannt, das Mangan das Eisenoxydul von der geschmolzenen Eisenmasse und macht es das Ausschmieden oder Auswalzen des Eisens und Stahls möglich. Uebrigens vermehrt das Mangan, obschon das Eisen in geringerem Grad den Kohlenstoff enthält, Härte, Elasticitätsgrenze nebst Festigkeit und macht also das Eisen steifer, infolgedessen vermindert es die Dehnbarkeit des Eisens, aber damit ertheilt das Mangan dem Eisen die Neigung zu brechen bei starker Härtung, gleichwie auch Zerbrechbarkeit nach mehrmals wiederholten Operationen.

Die Einflüsse des Mangans auf die Eigenschaften des Eisens wurden zuerst durch Versuche in Terre-Noire in Frankreich festgestellt; zwar galten sie nur für Mangangehalt unter 2 % im Stahl. Wenn der Mangangehalt sich mehr näherte an 2 %, so ward das Eisen desto härter und spröder, und ein Stahl mit 2,4 % Mangangehalt erfand sich in Terre-Noire zum Versuche als untauglich.

Das Mangan lässt die Härte des Eisens merklich sich erhöhen; eigenthümlich ist aber die Härte der kohlenstoffärmeren Eisenmanganlegirung — des sogenannten Manganstahles — die nicht in dem geraden Verhältniss des steigen-

den Mangangehalts abnimmt, sondern nur so lange, bis der Mangangehalt eine gewisse Grenze erreicht hat; überschreitet das Verhältniss die Grenze, so nimmt die Härte allmählich wieder zu.

Ein englischer Gussstahlfabrikant, Robart Hadfield — Hadfield's steel foundry Co. zu Sheffield — hat seit langen Jahren darüber verschiedentlich mit sehr verschiedenem manganhaltigen Stahl Untersuchungen angestellt und seine Resultate veröffentlicht,[1] insbesondere waren seine Untersuchungen mechanisch-technisch.

An dem von den Hadfield's steel foundry Co. hergestellten Manganstahl hat Prof. W. F. Barrett[2] zu Dublin Versuche bezüglich der physikalischen Eigenschaften und Prof. J. A. Ewing[3] in Betreff der Magnetisation desselben Stahles angestellt. Aehnliche Versuche und Erfahrungen sind im Woolwich-Arsenal in England[4], in dem Stahlwerk St. Chamond in Frankreich[5] und in der Hörder Hütte in Westfalen[6] ausgeführt worden.

Man beobachtet nicht selten, dass, wenn das weiche Eisen zwischen 0,5 und 1,0 % Mangan enthält, es seine Zähigkeit vermehrt, während die Geschmeidigkeit vermindert wird, jedoch in geringerem Grade, als sie durch Kohlenstoffgehalt hervorgerufen wird. Robart Hadfield fand, dass, wenn der Mangangehalt im Manganstahl 2,5 bis 7,0 % übersteigt, er so hart und spröde ist, dass man ihn absolut zu keinem Zwecke bearbeiten und verwenden kann, da die Härte und Sprödigkeit viel Aehnlichkeit mit der des Glases hat; steigt jedoch der Gehalt über 7,5 %, so verringert sich die Härte und Sprödigkeit und es erhöht sich

[1]) Ueber Hadfield's Manganstahl siehe Minutes of Proceeding of the Institution of civil Engineers vol. XCII, pp. 2—72; Journal of the Iron and Steel Institute 1888, I. p. 355; 1888, II. p. 41; Iron XXIX. p. 356; Howe, Metallurgy of Steel p. 362; Stahl und Eisen 1888, p. 300; Jern-Kontorets Annaler 1888, 351; Stahl und Eisen 1891 p. 993.

[2]) Iron XXIX. p. 356. Sein Vortrag vor Royal Dublin Society 1886 Decem. 15.

[3]) Vortrag vor British Association Manchester 1887.

[4]) Iron XXVIII. p. 543.

[5]) Le Génie civil 1884 p. 244.

[6]) Sitzungsbericht d. Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, 6. Januar 1890; Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1890 p. 71.

dagegen die Zähigkeit und sie erreicht das geringste Maass bei etwa 10 %. Beim Ueberschreiten dieser Grenze beginnt die Härte und Sprödigkeit allmählich wieder zu steigen und wird bei dem höheren Mangangehalt erheblich. Man kann wohl annehmen, dass die Härte und Sprödigkeit in den letzten Fällen von dem höheren Gehalt an Kohlenstoff neben dem Mangangehalt hervorgerufen werde.

Was die physikalische Eigenschaft des Manganstahles anbetrifft, so ist derselbe bei hohem Mangangehalt gänzlich unmagnetisch; der electrische Widerstand ist 8 Mal grösser als in dem gewöhnlichen Stahl und Eisen und 30 Mal grösser als der des Kupfers.[7] Noch genauer untersuchte Professor W. F. Barrett und fand er, dass der specifische Widerstand des Manganstahles die hohe Zahl von 77000 C. G. S.-Einheiten für 1 ccm ergab, und dass der Manganstahl die Kraft der Magnetisation 5000 Mal geringer als Eisen von Durchschnittsqualität aufnimmt. Die höchste Magnetisirung von Stabeisen und Manganstahl verhält sich nach Dr. Hopkinson wie 258 : 1 (für Manganstahl mit 12,36 % Mn)[8] und nach Prof. Barrett wie 330 : 1 (für Manganstahl mit 13,7 % Mn).[9]

Hadfield und Andere beobachteten ferner noch auffallend eigenthümliche Eigenschaften dieser Stahlsorten: wenn man Manganstahl, welcher ungefähr 10 % Mn enthält, im glühenden Zustand plötzlich in Wasser oder in anderen Härtungsmitteln ablöscht, so erhöht sich seine Zähigkeit auf einen bedeutenderen Grad, als in langsam erkaltetem Zustande. Diese Eigenschaft besitzt der Manganstahl bei etwa 7,5 bis 15,0 % Mangangehalt, jedoch wenn der Mangangehalt sehr hoch, so verringert sich seine Zähigkeit wieder, und der Stahl wird spröde, weil, wie es scheint, neben Mangan erheblich höherer Kohlenstoff in ihm noch enthalten ist.

Die höchst auffallenden und interessanten Eigenschaften der Manganstähle mit hohem Mangangehalte, insbesondere

---

[7]) Iron 1888 XXII. p. 175.

[8]) Philosophical Transaction Royal Society of London vol. 1786, 1885 p. 455.

[9]) Iron 1887, XXIX. p. 356.

in langsam und in rasch abgekühltem Zustande derselben, bestehen jedenfalls entweder in den chemischen Einflüssen der dem Stahl beigemengten fremden Bestandtheile für sich oder aufeinander, oder in den Molecularveränderungen derselben. Es würde demnach nicht uninteressant sein, die Veränderungen auf dem chemisch-analytischen und mikroskopischen Wege zu untersuchen; durch ersteren kann man die Beziehung der beigemengten Körper ermitteln und durch letzteren die Texturänderung — die Molecularzustände der Gefüge — beobachten.

A. Materialien.

Zur Herstellung des Manganstahles benützt man in der Regel möglichst kohlenstoffärmeren Stahl, oder Eisen unter Zusatz von hochmanganhaltiger Eisenmanganlegirung — Ferromangan — und schmilzt diese Gemische nicht in einem Graphittiegel ein, wie in der Gussstahlfabrik gewöhnlich geschieht, weil nämlich durch Mangan und Schlacken die Tiegelwände angegriffen werden und die geschmolzene Substanz den Kohlenstoff mehr oder weniger aufnehmen würde.

In Hadfield's steel foundry Co. setzt man, wie von dem Franzosen Gantier mitgetheilt wird,[10] für 9 % manganhaltigen Manganstahl 11 bis 12 % Ferromangan mit 8,0 % Mn und 5,5 bis 6 % Kohlenstoffgehalt, sowie für 13,75 % manganhaltigen Stahl 17 bis 18 % Ferromangan. Hadfield bemerkte ferner, dass beim Schmelzen ungefähr 0,5 % Mn oxydirt und verschlackt, darum, wenn man 13 % manganhaltigen Stahl herstellen will, muss etwa 13,5 % Mn zugesetzt werden, z. B. das Verhältniss:

Sehr weicher Stahl oder entkohltes Eisen 1865 engl. Pfd.
Ferromangan mit 8,0 % Mn 375 „ „

Das entspricht ungefähr 13 % per englische Tonne der Producte.[11]

Gegenwärtig stellt man einen solchen hochmanganhaltigen Stahl gar zu selten dar, und so fand ich grosse Schwierigkeit,

[10]) Le Génie civil 1884 p. 244.
[11]) Journal of the Iron and Steel Institute 1888, II. p. 46.

genügend viele Proben des Manganstahles zu sammeln, weil bis jetzt nur versuchs-, also nur in beschränkter Weise derselbe dargestellt worden ist: infolgedessen kann ich leider nicht über zahlreiche Proben für meine Untersuchungen verfügen. Einen Manganstahl bekam ich von Hadfield's steel foundry Co., welcher für bekannte Fabrik patentirt ist; einen anderen von der Hörder Hütte, wo man ihn versuchsweise hergestellt hat und von dem ein Stück an die Eisenhüttensammlung der Königl. Sächs. Bergakademie zu Freiberg geschenkt worden ist. Ferner habe ich sehr viele Manganstahlsorten von mehreren deutschen und österreichischen Fabriken kommen lassen und habe sie zunächst auf ihren Mangangehalt mittelst Chloratmethode oder colorimetrischer Bestimmungen untersucht, um zu erfahren, wie viel Procent Mangan er enthält. Ich fand dabei aber, dass diese Stücke keinen höheren Mangangehalt hatten.[12]

Die Manganstähle, welche ich für meine Untersuchung bezogen habe, sind:

1. Manganstahl von Hadfield's Steel Foundry Co. mit 12,3 % Mangangehalt. Derselbe hat Risse durch die ganze Längenrichtung in der Mitte, welche jedenfalls beim Giessen entstanden sind und beim Bearbeiten nicht zusammengeschweisst wurden. Der Stahl war rund gewalzt von 22 mm Durchmesser; es wurden die beiden Enden gleich stark 13×7 mm ausgeschmiedet und das eine Ende wurde langsam in der Luft abgekühlt und das andere aber geglüht und plötzlich in Wasser abgelöscht.

a. Die langsam abgekühlte Stahlprobe hat ein dichtes, gelbgraues Gefüge, welches unter 60 linear. Mikroskop als eine körnige gleichmässig durcheinandergesetzte Masse er-

[12]) Bemerkung. Der Manganstahl, welcher in deutschen sowohl wie auch in österreichischen Fabriken gegenwärtig hergestellt wird und unter diesem Namen in den Handel kommt, ist eigentlich kein „Manganstahl," weil derselbe nur geringeren — meistens unter 1 %, seltener darüber — Mangan enthält, was man in gewöhnlichem Stahl nicht selten auch finden kann; z. B. im Stahl von den österreichischen Alpenländern u. a.

scheint. Das specifische Gewicht beträgt 7,856. Beim Biegen in kaltem Zustande wurde dieser Stahl ungefähr 70° gebogen und dann gebrochen; er liess sich nicht feilen, auch nicht bohren, dagegen in dem grossen Stahlmörser wurde er zerkleinert, aber dabei theilweise doch nur breit geschlagen.

b. Die plötzlich im Wasser abgelöschte Probe besitzt ein dichtes, schwach gelbliches Gefüge, welches unter dem Mikroskop gleichmässig vertheilt erscheint, und beträgt das specifische Gewicht 7,851. Der Stahl liess sich beim Biegen ösenförmig umbiegen und wurde dann gebrochen. Mit einiger Schwierigkeit liess er sich mit einem härteren Bohrer bearbeiten, dagegen im grossen Stahlmörser nicht zerstossen und durch gute Feilen auch nicht angreifen: unter kräftigem Stoss dehnte er sich sogar aus.

2. Manganstahl von der Hörder Hütte mit 10,6 % Mn. Derselbe war vollständig homogen, auch bemerkte man keine Risse auf der Bruchfläche und wurde 14 mm quadratisch ausgeschmiedet. Ein Stück davon wurde auf die Rothglühhitze erhitzt und dann plötzlich im Wasser von ca. 28° C. abgekühlt, ein anderes an der Luft langsam erkaltet.

a. Die langsam abgekühlte Probe zeigte dem blossen Auge ein dichtes Gefüge von sehr schwacher gelblichmattgrauer Farbe. Unter dem Mikroskop betrachtet aber zeigte der Stahl eine körnige partikulär durchsetzte Fläche.

Es betrug das specifische Gewicht 7,909. Die Stahlprobe besass eine geringere Zähigkeit und brach kurz ab, ferner war sie nicht feilbar und bohrbar, liess sich aber im grossen Stahlmörser zerschlagen, jedoch waren die zerkleinerten Theilchen theilweise auch breit geschlagen.

b. Die plötzlich im Wasser abgelöschte Stahlprobe besass ein hell gelbgraues, dichtes Gefüge, welches unter dem Mikroskop sehr feinkörnig erscheint. Sein specifisches Gewicht betrug 7,971. Der Stahl liess seine beiden Enden aufeinander zusammenbiegen, ohne dass Risse in dem gebogenen Theile entstanden, d. h. er liess sich ohne Schwierigkeit hufeisenförmig biegen, so dass beide Enden zusammenstiessen; er war auch so hart, dass man mit gewöhnlichem Werkzeuge

ihn nur äusserst schwierig bearbeiten, dagegen auch so zäh, dass man ihn im grossen Stahlmörser unmöglich zerkleinern konnte.

3. Ein Stahl mit 0,6 % Mangangehalt, welcher von einer westfälischen Fabrik stammt und im Handel als Manganstahl vorkommt. Er ist kein hochmanganhaltiger Stahl; es musste aber doch wünschenswerth sein, solchen niedrigmanganhaltigen Stahl zum Vergleichen mit anderem hochmanganhaltigen Stahl vorzulegen. Sein Querschnitt betrug 12 × 12 mm.

a. Die langsam abgekühlte Probe hatte eine eisengraue Farbe mit dichtem Gefüge, welches unter dem Mikroskop feinkörnig erschien; ihr specifisches Gewicht war 7,897. Der Stahl war biegbar und liess die beiden Enden aufeinander zusammenlegen; im grossen Stahlmörser wurde er breit geschlagen, dagegen griffen die Feile und der Bohrer ihn ohne Schwierigkeiten an.

b. Die gehärtete Probe verhält sich wie a; nur etwas anders ist die Bruchfläche, die unter dem Mikroskop etwas gröber als a erscheint; ihr specifisches Gewicht war 7,816; das Probestück liess sich durch Feilen nicht, durch Bohrer kaum angreifen, hingegen im grossen Stahlmörser zerkleinern.

Ferner sandte ich die Probestücke Nr. 1a und b und Nr. 2a und b an die Königlich Preuss. mechanisch-technische Versuchsanstalt zu Charlottenburg, um die Bestimmung der Härtegrade der Probestücke ausführen zu lassen, und erhielt ich die folgenden Schlussergebnisse:

Versuchsausführung: Die Versuche wurden mit dem Härteprüfungsapparat (Bauart Martens) ausgeführt. Dieser Apparat besteht im Wesentlichen aus einem kegelförmig geschliffenen, von einem Wagebalken getragenen Diamanten, mit dessen Spitze (90° Spitzwinkel) unter einer Belastung von 20 Gramm, Striche in die fein polirte Oberfläche der Probestücke eingeritzt werden. Die Strichbreiten wurden mikrometrisch ausgemessen.

Die Ausmessung erfolgte mit dem Objectiv-System B von Zeiss in Jena (0,1 mm entspricht 5,125 R).

Die reciproken Werthe der ermittelten Strichbreiten sind als Härtegrade, ausgedrückt in Umdrehungen R des Mikrometers und die Millimeter nachstehend zusammengestellt:

Versuchsergebnisse:

Nr.	Zustand der Probe	Mittlere Strichbreite in R	Härtegrad in		Härtegrad in mm	
			R	mm	weicher Stahl	harter Stahl
1a	langsam abgekühlt .	0,632	1,582	81,08	—	—
1b	in Wasser abgelöscht .	0,448	2,232	114,4	1.53 : 52	2.88 : 52
2a	langsam abgekühlt .	0,505	1,980	101,5	79,6	149,8
2b	in Wasser abgelöscht .	0,448	2,232	114,4	—	—

Die in den letzten Spalten der vorstehenden Tabelle angegebenen Werthe für weichen und harten Stahl sind der Tabelle 5, Seite 235 der Mittheilungen aus der Königlichen technischen Versuchsanstalt 1891 entnommen. Sie entsprechen demjenigen Werthe, welcher mit dem Apparate I erhalten wurde.

B. Die chemisch-analytische Untersuchung.

Um die Probe des Manganstahles zur chemisch-analytischen Untersuchung vorzubereiten, habe ich dieselbe theils gefeilt bez. gebohrt, theils zerkleinert im grossen Stahlmörser, allein einige Probestücke liessen sich durch die obengenannten Werkzeuge nicht angreifen. Ein Ausglühen oder Ablöschen geschah zu dem Zwecke, die Stücke für den Angriff der Werkzeuge zugänglich zu machen, allein dabei lag natürlich eine grosse Gefahr, 1. einer Abminderung des Kohlenstoffs durch Oxydation, 2. einer Aenderung der in dem Stahl befindlichen Kohlenstoffformen, die, wie Osmond, Brinell u. A. beobachteten, schon bei gegen 200—300° C. beginnt, und 3. einer Veränderung der Gefüge — Textur — beim Erhitzen und Abkühlen, obwohl man dabei sehr sorgfältig und vorsichtig zu Werke gegangen.

Weil die Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffformen und die Untersuchung der Beschaffenheit der Gefüge eine grosse Rolle für meine Untersuchung spielt, so sandte ich die Probestücke in eine Fabrik und liess sie mit einem aus dem möglichst härtesten Stahl gefertigten Bohrer bearbeiten, welches trotzdem mit einigen Schwierigkeiten verbunden war, glücklicherweise aber gelang, womit ich eine zu den Bestimmungen der einzelnen beigemengten Bestandtheile entsprechende Quantität vorbereiten konnte.

Die Bestimmungen der beigemengten Bestandtheile habe ich doppelt, einige Kohlenstoffbestimmungen sogar dreimal ausgeführt, weil die letzteren die wichtigste Rolle in den Untersuchungen spielen.

Den Gesammtkohlenstoff bestimmte ich mittelst der Chromsäure- oder Kupferammoniumchloridmethode.[13] Man schüttet 2—3 g der ziemlich fein zerkleinerten abgewogenen Probespäne in ein Becherglas hinein, in welchem man circa 60 ccm Kupferammoniumchloridlösung[14] für jedes Gramm der Probespäne vorher hineingebracht hat, rührt dann so lange mit einem Glasstabe ohne Unterbrechung um, bis das Eisen vollständig zersetzt und das abgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst ist; wenn man alsdann die Abscheidung des Eisensalzes bemerkt, so fügt man zwei oder drei Tropfen Salzsäure hinzu, um die Ausscheidung zu verhindern, bringt alles dann auf ein Asbesttrichterchen,[15] decantirt alsdann mit Kupferammoniumchloridlösung und wäscht mit reinem Wasser vollständig aus.

---

[13]) Es wurde Mc. Creath und Ullgern ausgebildet. Post, chemisch-technische Analyse, 2. Aufl., I. p. 450. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorium, 3. Aufl., p. 52.

[14]) Die Lösung dargestellt durch Auflösen von 300 g Kupferammoniumchlorid in 1 Liter Wasser.

[15]) Dazu bedient man sich eines Glasröhrchens von 15 mm lichter Weite, 75 mm Länge, dessen eines Ende zu einer Spitze von 4 mm innerem Durchmesser ausgezogen ist, in die Spitze bringe man zunächst Glasstückchen, darüber ausgeglühten Asbest. Post, chemisch-technische Analyse, I. p. 450. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorium p. 52.

Das Glasrohrtrichterchen nebst seinem Inhalt bringt man ohne Weiteres in einen zu der Bestimmung des Kohlenstoffs eingerichteten Ledebur'schen Apparat[16] hinein, dann versetzt man es mit 10 ccm Chromsäure, darauf mit 50 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure. Unter entsprechender Vorsicht und Behandlung lässt man den Kohlenstoff zu Kohlenoxyd sich umwandeln und das gebildete Kohlenoxydgas wird dann im Liebig'schen Kaliapparat absorbirt und nach dem Durchleiten der von Kohlensäure freien Luft gewogen.

Zur Bestimmung des Carbidkohlenstoffes behandelte ich 2—3 g der Probespäne mit ganz verdünnter Schwefelsäure 1 : 9 bis 1 : 10 und für jedes Gramm der zu zerlegenden Stahlprobespäne brachte man 30 ccm derselben in einen Erlenmeyer'schen Kolben mit doppelt durchgebohrtem Kork, durch welchen man zum Abschliessen der Luft einen langsamen Strom Leuchtgas streichen lässt, in der Kälte einige Tage lang, je nach dem Zustande der Probespäne. Der Rückstand wurde auf einem Asbesttrichterchen, welches auf vorhergehender Seite schon näher geschildert wurde, angesammelt, mit Wasser[17] rein ausgewaschen und dann geschieht die Bestimmung mittelst der Chromsäuremethode.

Den Temperkohlenstoff und Graphit habe ich unberücksichtigt gelassen, weil ich keine Spuren von Rückstand desselben gefunden habe, als ich die Probespäne in der kochenden Salzsäure auflöste.

Den Härtungskohlenstoff ermittelte ich durch indirecte Bestimmung; d. h. man bestimmt zunächst Gesammtkohlenstoff und Carbidkohlenstoff bez. Temperkohlenstoff und Gra-

---

[16]) Die Abbildung dieses Apparates siehe Post, chemisch-technische Analyse I. p. 451 und Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorium p. 53.

[17]) Dr. C. G. Müller behandelte den Rückstand mit heissem Wasser, dann zuletzt mit einem Gemisch von Aether und Alkohol. Stahl und Eisen 1888 p. 292. Bergrath Professor Ledebur bemerkte, dass das Auswaschen mit Aether und Alkohol vielleicht entbehrlich sein dürfte. Er fand nicht, dass durch Auswaschen mit nur Wasser noch etwas gelöst wird; Stahl und Eisen 1888 p. 743.

phit, alsdann ist die Differenz des Gesammtkohlenstoffs und der übrigen Kohlenstoffe der Gehalt des Härtungskohlenstoffs: eine directe Bestimmungsmethode des Härtungskohlenstoffs ist bis jezt nicht bekannt.

Zur Bestimmung des Silicium löste ich etwa 7 g der Probespäne in Salpetersäure auf, dämpfte ab, glühte bis die Salpetersäure vollständig verschwand und behandelte den Rückstand mit concentrirter Salzsäure bei mässigem Erwärmen, filtrirte dann und bestimmte. Einige davon färbten sich schwach bräunlich von Eisen und so behandelte ich den Rückstand nochmals mit Flusssäure und habe abermals bestimmt. Die Rückstände von der Flusssäure fügte ich der weiteren Analyse hinzu, welche noch die von Kupfer, Phosphor, Mangan, sowie Nickel und Kobalt ergab.

Der Lösung fügte ich sauer schwefelsaures Natrium hinzu, liess den Kolben verkorkt eine Weile stehen, bis die Flüssigkeit eine grüne Färbung zeigte, d. h. bis das Eisenchlorid in Chlorür reducirt war, und verjagte die überschüssige schweflige Säure unter mässigem Erhitzen; mit kohlensaurem Natrium, beinahe neutralisirt, verdünnte ich mit entsprechenden Mengen Wasser, leitete Schwefelwasserstoff unter Erwärmen auf etwa 70° C. und liess abkühlen ohne Unterbrechen des Durchleitens des Schwefelwasserstoffs. Nach vollständigem Ausfallen des Kupfers filtrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Die Filtrate fügte ich der weiteren Analyse bei.

Eine Probe enthielt etwas Antimon und so habe ich das Filter mit Kupfer- und Antimonsulfur flach in einem kleinen Porzellanschälchen ausgebreitet, fügte einige Kubikcentimeter Schwefelnatrium darauf, hielt es mit einem Uhrglase bedeckt und habe es auf dem bereits erhitzten Wasserbade erwärmt. Die entstandene Lösung wurde filtrirt und der Rückstand noch einige Mal mit Schwefelnatrium behandelt, dann mit schwefelnatriumhaltigem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat, welches das Kupfer durch Schwefelnatrium getrennt hat, oxydirt mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, man fügt dann etwas Weinsäure hinzu und lässt durch

Schwefelwasserstoff das Antimon ausfällen. Der Niederschlag war sehr gering und so habe ich, nachdem ich denselben durch ein kleines Filterchen abfiltrirt, mit salpetersaurem Ammonium getränkt, alsdann geäschert und in ein gewogenes Glühschälchen gebracht; als der Niederschlag völlig trocken, befeuchtete ich ihn mit ein wenig Salpetersäure, setzte einige Tropfen von rauchender Salpetersäure hinzu, dämpfte die Masse vorsichtig zum Trocknen ab, erhitzte sie schliesslich stark und bestimmte nun.

Das in dem Filter zurückbleibende Kupfersulfür löste ich in Salpetersäure wieder auf und nach der Verdünnung mit Wasser erwärmte ich es auf etwa 70° C. und leitete Schwefelwasserstoffgas hindurch, filtrirte, trocknete ab, brachte es in einen gewogenen Rose'schen Tiegel, streute etwas reines Schwefelpulver darauf, demnach glühte ich es in dem Wasserstoffstrom und erhielt so Kupfersulfür.

Die nach der ersten Fällung durch Schwefelwasserstoff von dem Kupfer resp. Antimon abfiltrirte Flüssigkeit befreit man vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und mit Salpetersäure wird das Eisenchlorür in Chlorid umgewandelt; nun bringt man diese Flüssigkeit in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben und behandelt sie mit essigsaurem Natrium, um das Eisen und Phosphor von dem Mangan, Nickel und Kobalt sich trennen zu lassen. Diese Trennungsoperationen wiederholte ich drei, sogar viermal hintereinander, weil der Mangangehalt zu beträchtlich war und gern mit Eisenniederschlag zusammenfällt.

Das Filter, in welchem nur Eisen und Phosphor zurückbleibt, löst man in Salpetersäure auf, verengt diese Lösung soweit es angeht und diese concentrirte Lösung bringt man in eine ungefähr doppelte Menge einer bei etwa 40° C. erwärmten Ammoniummolybdatlösung [18] hinein, lässt sie während entsprechender Zeit warm stehen, filtrirt, und der gelbe Niederschlag auf dem Filter wird, nachdem man denselben mit salpetersäurehaltigem Wasser vollständig ausgewaschen, durch

[18]) Die Lösung dargestellt von 150 g Ammoniummolybdat in 1 Liter Wasser und 1 Liter Salpetersäure.

Ammoniak aufgelöst und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, versetzt dann Magnesialösung — Magnesiamixtur — und als phosphorsaures Magnesia bestimmt.

In dem Filtrat, in welchem das Mangan, das Nickel und Kobalt ergab, setzt man ein wenig Essigsäure, leitet in die auf etwa 70° C. erwärmte Flüssigkeit andauernd Schwefelwasserstoff hindurch und filtrirt.

Das auf dem Filter angesammelte Sulfid von Nickel und Kobalt löst man wieder auf, behandelt es dann mit Kalilauge und filtrirt; nach dem Trocknen bringt man es in einen gewogenen Rose'schen Tiegel und reducirt durch Erhitzen im Wasserstoffstrom den metallischen Nickel und Kobalt.

Das Mangan liess ich durch Ammoniak und Ammoniumsupersulfür als Mangansulfür ausfällen, brachte es in einen Rose'schen Tiegel und unter Zusatz von etwas reinem Schwefelpulver glühte es im Ueberleiten des Wasserstoffstroms, worauf es als Mangansulfür wägt.

Zur Bestimmung des Schwefels wendete ich die sogenannte Brommethode[19] an, welche von Johnston und Classen ausgebildet worden ist. Etwa 5—7 g von den Stahlspänen werden in einem Kolben mit Salzsäure aufgelöst, wodurch ein gasförmiges Product entsteht, in dem auch Schwefelwasserstoff auftritt; bei der Berührung mit Bromwasser findet in dem Gase eine directe Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure statt. Es kommt nicht selten vor, dass die Schwefelsäure noch Phosphorsäure, sowie Arsensäure und eine kohlige Substanz enthält, welche bei der Entweichung des Schwefelwasserstoffs mitgeführt worden ist. Nachdem durch Eindampfen auf dem Wasserbade und Filtriren diese ausgeschiedene kohlige Substanz beseitigt worden ist, setzt man einige Tröpfchen Salzsäure dazu[20] und nun wird mit Baryumchlorid gefällt, lässt es längere Zeit stehen und sich absetzen.

[19]) Post, chemisch-technische Analyse I. p. 470. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorium p. 72. Classen, Handb. der analyt. Chemie, II. Theil, p. 151, 1891.

[20]) Post, chemisch-technische Analyse I. p. 472. Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorium p. 72.

Aus den Resultaten der Analysen der verschiedenen Stahlsorten ergeben sich nun die folgenden Zusammenstellungen:

	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.
Gesammtkohlenstoff .	1,200	1,165	1,271	1,168	0,489	0,488
Carbidkohlenstoff .	0,776	0,413	0,594	0,286	0,461	0,097
Härtungskohlenstoff	0,424	0,752	0,677	0,822	0,028	0,391
Temperkohlenstoff .	—	—	—	—	—	—
Graphit	—	—	—	—	—	—
Silicium	0,367	0,372	0,042	0,039	0,034	0,036
Schwefel	0,062	0,053	0,030	0,027	0,048	0,045
Phosphor	0,081	0,084	0,019	0,021	0,035	0,033
Kupfer	—	—	0,043	0,044	0,001	Spur
Antimon	—	—	0,007	0,005	—	—
Nickel und Kobalt . .	—	—	0,003	0,005	Spur	0,002
Mangan	12,347	12,319	10,610	10,609	0,605	0,604

Die Unterschiede der Gehalte des Gesammtkohlenstoffs bei dem langsam abgekühlten und bei dem plötzlich in Wasser abgelöschten Zustande derselben Stahlsorten bestehen wesentlich darin, dass man die langsam abgekühlten Stücke in zwei Theile theilt und die eine Hälfte wieder geglüht auf Rothglühhitze in Wasser ablöschst, wobei der Kohlenstoff mehr oder weniger oxydirt und entweicht.

Um die Verhältnisse der Kohlenstoffgehalte in dem langsam und in dem rasch abgekühlten Zustande derselben Stahle klar vorzustellen, bezog ich den gesammten Kohlenstoffgehalt auf 100; sie ergaben:

	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.
Gesammtkohlenstoff .	100	100	100	100	100	100
Carbidkohlenstoff .	64.667	35.451	46.735	24.549	94,274	19.918
Härtungskohlenstoff	35.333	64.549	53.265	75.451	5,726	80.082

Das Carbid besteht nicht nur aus dem Kohlenstoff — Carbidkohlenstoff — und Eisen, sondern enthält noch Mangan. Vom Bergrath Prof. Ledebur wurde das aus dem Spiegeleisen abgeschiedene Carbid auf seinen Mangangehalt geprüft. Es enthielt, auf 100 Theile des untersuchten Eisens bezogen, 32,54 % Fe und 5,48 % Mn.[21] Ich fand ebenfalls das Mangan im Carbide, welches aus dem Manganstahl ausgeschieden ist, und habe ich dasselbe folgender Weise bestimmt.

Ich liess die abgewogenen Stahlspäne, etwa 2—3 g, bei Abschluss von der Luft unter Leuchtgas in verdünnter Schwefelsäure einige Tage lang, wie bei der Bestimmung des Carbidkohlenstoffs. Den Rückstand löste man in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf, nachdem man denselben filtrirt und mit Wasser rein ausgewaschen hat. Alsdann verdampfte man die Auflösung und trennte das Eisen und Mangan mittelst der Acetatmethode. Das Eisen wurde als Eisenoxyd durch Ammoniak bestimmt und das Mangan scheidet durch Brom ab und wird als Mangansulfür gewogen.

Die Analyse ergab die folgende Zusammensetzung des Carbide, auf 100 Theile des untersuchten Eisens bezogen:

	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.
Gehalt des Carbide .	10,657	5,720	8,333	4,048	6,307	1,348
Kohlenstoff . . .	0,776	0,413	0,594	0,286	0,460	0,099
Eisen	7,823	4,018	5,952	2,917	5,847	1,249
Mangan	2,058	1,289	1,787	0,945	—	—

Diese Gehalte der ebengenannten Elemente wurden auf 100 Theile des Carbide bezogen, so ist

Carbidkohlenstoff . .	7,281	7,220	7,128	7,067	7,187	7,340
Eisen	73,404	70,647	71,427	69,563	92,803	92,655
Mangan	19,315	22,536	21,445	23,370	—	—

[21]) Stahl und Eisen 1891, p. 297.

Die Analysen zeigen uns, dass die Verschiedenheiten der langsam abgekühlten und plötzlich in Wasser abgelöschten Stahle unter sonst gleichen Umständen nur auf den Formen der in dem Stahle befindlichen Kohlenstoffe zu suchen sind, weil sich keine grossen Abweichungen der Gehalte der anderen beigemengten fremden Bestandtheile ergeben, daher erscheint es mir nicht unnöthig, die verschiedenen Kohlenstoffformen etwas zu berücksichtigen.

Wenn man die Lehrbücher der Chemie, Eisenanalyse u. a. m. betrachtet, so findet man stets nur zwei Kohlenstoffformen — gebundenen Kohlenstoff und Graphit; schon lange beobachtet man aber, dass im Eisen nicht nur zwei Kohlenstoffformen, sondern noch mehrere vorhanden sind. Nach dem Vorschlag des Bergrath Prof. Ledebur hat man vorläufig vier Formen, nämlich Carbid-, Härtungs-, Temperkohlenstoff und Graphit, je nach der Entstehung und dem physikalischen und chemischen Verhalten derselben.

Was zunächst Carbidkohlenstoff — man nennt ihn auch Ausglühungskohlenstoff oder Cementkohlenstoff nach Rimman — anbetrifft,[22] so ist es derjenige Kohlenstoff, welcher bei der langsamen Abkühlung des Stahles oder der Eisensorten eine besondere Form oder eine Eisenkohlenstofflegirung — sogenannte Carbid — von den übrigen kohlenstoffärmeren Metallen sondert, die bei der raschen Abkühlung nicht entstehen kann. Zum Beweis hat Dr. C. G. Müller eine kleine Menge Bohrspäne von Werkzeugstahl in einem Plattintiegel zu heller Rothglühhitze gebracht und so rasch als möglich ins Wasser geworfen und abgekühlt. Es löste sich dieselbe in verdünnter Schwefelsäure ohne Zurücklassung des Rückstandes auf.[23]

Die Entstehung der Carbide ist eine sogenannte Saigerung, welche von der Hauptmasse bei der langsamen Ab-

[22]) Stahl und Eisen 1888, p. 291. p. 742; 1886 Juliheft; 1890 p. 991; 1891 p. 294; Annales des Mines, Juli 1885; Journal of the chemical Society, Juli 1888; Engineering, XXXIX p. 150; Iron 1883, I. p. 115; Howe, Metallurgy of Steel. p. 5; Bauermann, Metallurgy of Iron. p. 511; Jern-Kontoretes Annales 1885. p. 9; Wedding, Allg. Eisenhüttenkunde.

[23]) Stahl und Eisen 1888, p. 291.

kühlung allmählich abgeschieden worden ist, während bei dem hocherhitzten Zustande der Härtungskohlenstoff — man betrachtet denselben als eine gelöste Mischung von Kohlenstoff und Eisen — gleichmässig in der Hauptmasse vertheilt entstanden ist, und diese Umwandlung des Härtungskohlenstoffs in Carbidkohlenstoff vollzieht sich in einer Temperatur von zwischen 660 und 700° C. unter Wärmeentwickelung und Lichterscheinung.[24] J. A. Brinell[25] bemerkt: wenn bei der Abkühlung einer zur Weissgluth erhitzten Stahlstange zwischen dem nichtleuchtenden und erhitzten Theile ein hellerer Streifen erscheint, während zugleich ein entfernter von der erhitzten Stelle liegender Theil derselben eine mehr leuchtende Farbe annimmt, so zeigt sich damit zweifellos eine Selbsterhitzung infolge des Ueberganges des Kohlenstoffs aus Härtungs- in Carbidkohlenstoff an.

Karsten[26] hat schon beobachtet und lange Zeit sich damit beschäftigt, dass in den langsam abgekühlten Stahl- und Eisensorten bei der Behandlung mit verdünnter Säure — Schwefelsäure — ein Rückstand zurückblieb, welcher annähernd der Formel Fe_3C entsprach und welchen er durch Polycarburet bezeichnet hat. Besonders eingehend wurde von Abel und Dr. C. G. Müller darüber untersucht, und der Erstgenannte behandelte die Eisen- oder Stahlsorten mit einem Gemisch, welches 1 Liter Wasser, 100 g Kaliumbichromat und 90 g Schwefelsäure enthielt, er hat 130 ccm auf 1 g Stahl gebracht und fand er den Carbidkohlenstoffgehalt in dem Carbid — Rückstand — zwischen 6,39 und 8,09 %, also durchschnittlich 7,24 %.[27] Dr. Müller behandelte es aber mit einer verdünnten Schwefelsäure und fand auch ein mit dem

[24]) Osmond Transformations du fer et du Carbone dans le fers, le aciers, et des fondes blanches 1888; Dingler's Journal. Bd. 280. p. 80; Journal of the Iron and Steel Institute 1890. I. p. 38; Howe. Metallurgy of Steel, p. 8; Comptes rendus 1886, p. 743.

[25]) Jern-Kontoretes Annales 1885; Stahl und Eisen 1885. p. 611; Dingler's Journal Bd. 261, p. 341.

[26]) Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde I. p. 144.

[27]) Engineering, XXIX p. 150; Iron 1883. I. p. 115; Howe. Metallurgy of Steel, p. 6; Bauermann, Metallurgy of Iron. p. 511.

Abel'schen Resultate nahestehendes Ergebniss, und zwar am Gehalt des Kohlenstoffs in dem Carbide 6,6 bis 7,7 %, also durchschnittlich 7,2 %.[28] Die Formel Fe_3C würde 6,7 % Kohlenstoff verlangen.

Der Härtungskohlenstoff[29] ist in dem erhitzten, geschmolzenen und im glühenden Eisen mit dessen Hauptmasse gleichmässig legirt und er ist es vornehmlich, der dem Eisen seinen Härtegrad ertheilt, und findet sich in dem langsam abgekühlten Stahl oder Eisen in geringerer Masse; zwar scheidet er sich in diesem Falle als Carbidkohlenstoff ab, dagegen in gehärtetem Stahl besonders deutlich entgegentritt.

Der Härtungskohlenstoff ist in chemischer Beziehung dadurch gekennzeichnet, dass er beim Behandeln des Eisens mit verdünnter Säure in gewöhnlicher Temperatur als ein starkriechendes Kohlenwasserstoffgas entweicht.

Der Einfluss, welchen der verschiedene Gehalt an Härtungskohlenstoff ausübt, wird klar, wenn man diesen Gehalt nicht auf die Gesammtmenge des Stahles bezieht, sondern auf das Gewicht der Grundmasse, in welcher der Härtungskohlenstoff auftritt. Diese Grundmasse ist von dem Carbide durchsetzt und die Eigenschaft derselben bedingt das Verhältniss der betreffenden Eisen- und Stahlsorten.

Den Gehalt der Grundmasse kann man leicht ausrechnen, wenn man die Menge der Gesammtmenge und Carbides nimmt, so ist die Differenz zwischen Gesammt- und Carbidmasse der Gehalt der Grundmasse:

	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.
Gehalt des Carbids .	10,657	5,720	8,333	4,048	6,307	2,348
Gehalt der Grundmasse	89,343	94,280	91,667	95,952	93,693	97,652

[28]) Stahl und Eisen 1888, p. 291.

[29]) Stahl und Eisen 1888, p. 291; 1891, p. 247 und weiteres wie [22].

Durch Abzug des Carbidgewichtes vom Gesammtgewicht erhält man also das Gewicht der in dem zuvorbestimmten Härtungskohlenstoff enthaltenen Grundmasse, und die Verhältnisse zwischen dem Gehalt der Grundmasse und dem Gehalte der Grundmasse an Härtungskohlenstoff sind:

	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.	in gewöhnlich. Zustand.	in Wasser abgelöscht.
Gehalt der Grundmasse	89,343	94,280	91,667	95,952	93,693	97,652
Gehalt der Grundmasse an Härtungskohlenstoff	0,424	0,752	0,677	0,882	0,028	0,391
Gehalt der Grundmasse an Härtungskohlenstoff bezogen auf 100 Theile	0,429	0,799	0,701	0,918	0,029	0,404

Daraus kann man sehr deutlich ersehen, dass der Härtungskohlenstoffgehalt in der Grundmasse des im Wasser abgelöschten Stahles erheblich höher ist als derselbe im langsam abgekühlten Stahle. Nach dieser Thatsache kann man vielleicht beurtheilen, dass bei der Prüfung der Härtegrad der in Wasser abgelöschten Stahle höher ist als der langsam abgekühlten, weil in ersterem Stahl ein höherer Härtungskohlenstoff enthalten ist, welcher dem Eisen die Härte zu ertheilen fähig ist.

Beiläufig möchte ich hier bemerken: die Stahlprobe No. 2 in gewöhnlichem Zustand enthält verhältnissmässig geringeren Carbidkohlenstoff und zu viel Härtungskohlenstoff. Es besteht zweifellos darin, dass die Abkühlung nicht sehr langsam, sondern etwas rascher erfolgt war, jedoch sieht man wenigstens, dass der Carbidkohlenstoffgehalt merklich höher ist als der im Wasser abgelöschte desselben Stahles.

Die anderen beigemengten Bestandtheile — Silicium, Phosphor, Schwefel, Kupfer u. s. w. — werden keinen merkbaren oder kaum wahrnehmbaren Einfluss auf die Eigenschaften des Stahles ausüben, weil die Gehalte derselben

gar nicht beträchtlich sind. Nur Probe No. 1 enthält ein wenig mehr Silicium, Phosphor und Schwefel, jedoch sind sie aber nicht abnorm viel, d. h. die Gehalte überschreiten nicht die Maximalgrenze, welche in dem Stahl zugegen sein können. Infolgedessen kann man vielleicht auch denselben unberücksichtigt lassen.

Das Mangan endlich: Im Allgemeinen nehmen wir an, dass das Mangan merklich den Härtegrad und die Festigkeit des Eisens erhöht und die Geschmeidigkeit sowohl als auch die Zähigkeit vermindert, und ferner begünstigt es das Verbleiben des Kohlenstoffs in dem Zustande des Härtungskohlenstoffs, welchen man bei den manganreicheren Eisensorten immer beobachten konnte, wenn der Siliciumgehalt nicht überwiegend viel zugegen ist. Bergrath Prof. Ledebur fand,[30] durch seine Analyse des Weisseisens, Spiegeleisens und Eisenmangans, folgende Zusammenstellungen:

	Gewöhnliches Weisseisen.	Spiegeleisen.	Eisenmangan.
Härtungskohlenstoff	0,54	1,41	1,64
Carbidkohlenstoff	1,88	3,09	3,06
Graphit und Temperkohlenstoff	0,16	—	—
Gesammtkohlenstoff	2,56	4,50	4,70
Gehalt an Carbid	24,25	39,86	39,47
Gehalt an Hauptmasse	75,75	60,14	60,53
Gehalt an Härtungskohlenstoff	0,71	2,34	2,71
Silicium	0,72	0,30	2,07
Mangan	0,10	11,11	46,54

Das Mangan erniedrigt, wie Osmond,[31] Le Chatelier,[32] Pionchon[33] u. s. w. erfahren haben, die Temperatur der Re-

[30]) Stahl und Eisen 1891, p. 297.

[31]) Osmond, Transformations du fer et du Carbone dans le fers, le aciers et les fondes blanches, p. 50; Journal of the Iron and Steel Institute 1890, p. 38; Comptes rendus 1887, p. 985.

[32]) Comptes rendus 1886, pp. 102 und 819.

[33]) Dasselbe 1886, pp. 675 und 1454.

calescence — Molecularänderung des Eisens, wie diejenige, bei welcher eine Umwandlung der Kohlenstoffform, d. h. der Härtungskohlenstoff in Carbidkohlenstoff und umgekehrt, stattfindet — und je mehr das Mangan zugegen, um so länger bleibt das Eisen in solchem Zustande, in welchem es reichlichen Härtungskohlenstoff enthält. Die Verminderung der Temperatur, welche von Osmond untersucht worden,[34] ist:

	Stähle.				Eisenmangan von St. Louis.	
	1	2	3	4	5	6
Chem. Zusammensetzung:						
Kohlenstoff .	0,29	0,32	0,42	0,46	—	—
Silicium . .	0,06	0,05	0,35	0,07	—	—
Mangan . .	0,27	0,50	1,00	1,08	20,00	50,00
Anfangstemperatur der Abkühlung . .	1100°	1100°	1100°	1100°	900°	900°
Hauptverminderung in der Veränderung des Zustandes des Eisens .	800—715°	760—690°	725—690°	720—643°	abwesend	—
Recalescence .	685°	664°	648°	643°	—	—

Diese Wirkung des Mangans ruft ebenso die rasche Abkühlung hervor bei einem ebenso kohlenstoffreicheren aber manganfreien Stahl. Infolgedessen ist die Gegenwart des Mangans ein Aequivalent zu einer mehr oder weniger vollkommenen Härtung.

Die physikalischen Einflüsse des Mangans auf die Eigenschaften des Stahls werden jedoch, von der Eigenschaft des Eisens angemessen, welches das Eisen und der Kohlenstoff als Härtungskohlenstoff legirt, dessen Verhältniss in dem erkalteten Stahl mit dem Mangangehalt wachsen und nicht von Mangan selbst.[35]

[34]) Comptes rendus 1887, p. 985.

[35]) Journal of the Iron and Steel Institute 1890, p. 57.

Louis Campredon,[36] sowie auch Geh. Bergrath Dr. Wedding[37] erfuhren, dass, je mehr Mangan im Flusseisen mit geringerem Kohlenstoff enthalten ist, um so zäher wird. Campredon sagte ferner: das Mangan wirkt auf eine sehr bemerkbare Weise bei der Abschreckung der Vermehrung der Zähigkeit mit.

Ja es sei zweifellos, dass mit dem Gehalt des Eisens an Mangan der Gehalt der Härtungsmasse an Härtungskohlenstoff steigt, erwies er bei verschiedenen Gelegenheiten. Man habe schon vielfach beobachtet, wenn im Eisen der Mangangehalt steigt und verhältnissmässig geringeren Kohlenstoff enthält, erhöht, ohne die Dehnung merklich zu beeinträchtigen, die Zähigkeit und Festigkeit des Stahls, ebenso auch Widerstandsfähigkeit gegen Stosswirkung und verleiht so dem Stahl Härte ohne gleichzeitige Bruchfähigkeit.[38] De Hayes[39] bemerkte, dass das Mangan den Stahl steif und elastisch macht und er erhöht seine elastische Maximalverlängerung, aber die Ausdehnung beim Brechen bleibt immer bedeutend; ebenso verhält sich die Zusammenziehung, durch gelten Stosswiderstand und durch einen grösseren Werth der lebendigen Widerstandskraft.

Allein das Verhalten und der Einfluss des Mangan ist bis jetzt noch ziemlich dunkel, weil es ausserordentlich schwer ist, ein kohlenstofffreies manganhaltiges Eisen herzustellen.

C. Mikroskopische Untersuchung.

Die Schliffe, welche ich zu den mikroskopischen Untersuchungen bezogen habe, waren ein kleines dünnes Stückchen von den zur chemisch-analytischen Untersuchung angewendeten Stahlproben und liess ich dasselbe rechtwinklig zur Achse der Langrichtung abschneiden. Die Schliffe müssen sehr sorgfältig hergestellt werden, allein da ich keine Ein-

[36]) Le Génie civil 1890, p. 276.
[37]) Verhandlungen d. Vereins zur Beförd. des Gewerbfleisses. 1878.
[38]) Eisen und Stahl 1883, p. 78.
[39]) Annales des mines 1879, pp. 368—370.

richtung und Apparate für dieselben hatte, so behandelte und untersuchte ich sie in der Kgl. Preuss. mechan.-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg unter den Augen des Herrn Prof. A. Martens, dem ich für mannigfachen gütigen Rath meinen herzlichsten Dank ausdrücke.

Die Plättchen werden zunächst auf einer Glasplatte mit der Hand unter Benutzung von Wasser und Schmirgel von abnehmender Korngrösse geschliffen. Der Schmirgel jeder Korngrösse ist dreimal unter denselben Umständen im Scheidetrichter geschlämmt, die groben Sorten mit Wasser, die feineren mit Wasser und Alkohol, mit Alkohol und zuletzt mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und classificirte sie nach der Absetzungsdauer der Körner.

Beim Schleifen beobachtet man das Plättchen jeder Zeit unter scharfer Lupe oder Mikroskop und wenn es rissfrei, so geht man zum Schleifen auf der Glasplatte unter Benutzung von Wasser und Oelstein von abnehmender Korngrösse über, welcher ebenfalls wie Schmirgel geschlämmt und classificirt wird. Nachdem man bei Betrachtung unter Lupe oder Mikroskop sie vollständig rissfrei gefunden, so polirt man zunächst mit Wasser und geschlämmtem Eisenoxyd auf der Bleiplatte oder Wachsplatte.

Das Eisenoxyd wird durch Verglimmern von oxalsaurem Eisenoxydoxydul an der Luft hergestellt und geschlämmt. Die Plättchen werden dann mit Wasser, Alkohol, Chloroform, Alkohol, Wasser gereinigt, um Schmutz und Fette vollständig davon zu beseitigen, welches bei der weiteren Behandlung schädlich wirkt, insbesondere unregelmässige Aetzung.

Endlich gelangt man dahin, die fertigen Plättchen zu ätzen. Als Aetzungsmittel habe ich zunächst Salzsäure angewendet, wovon 4 bis 5 Tropfen im Verhältniss von 1:100 verdünnter Säure in circa 25 ccm Wasser verdünnt ward und liess ich die Plättchen einige Stunden lang in demselben liegen, wobei ich aber eine eigenthümliche Verschleierung auf der Polirfläche bekam, wodurch die vollständige Aetzung verhindert ward. Ich schliff darum die Fläche einfach weg und polirte und ätzte in Salpetersäure, welche ungefähr den-

selben Verdünnungsgrad besass, dennoch habe ich wieder dieselbe Erscheinung erhalten. Schliesslich nahm ich Schwefelsäure, 3 bis 4 Tröpfchen der 1:100 verdünnten Säure in circa 30 ccm Wasser gemischt und liess ich die Plättchen einige Zeit lang darin liegen, währenddem ich sie fortwährend unter dem Mikroskop beobachtete. Es gelang mir endlich, die Erfolge zu erreichen, so dass ich unter dem Mikroskop die geätzten Gefüge untersuchen konnte.

Zum Mikroskop, welches zur Untersuchung der Metallfläche oder für sonstige undurchsichtige Körper benutzt wird, kann man ein auf gewöhnliche Weise eingerichtetes Mikroskop nicht verwenden, da man hier mit vollkommen undurchsichtigen Körpern zu thun hat. Prof. A. Martens hat speciell für diese Zwecke ein Mikroskop construirt, welches man zur Untersuchung von Metallflächen aller Arten und Grössen benutzen kann.[40]

Die Ergebnisse der Untersuchungen unter dem Mikroskop sind:

1. Schiefe Stellung bei der schwachen Vergrösserung mit Objectiv aa und Ocular 2.

Probe Nr. 1a (Fig. 1 und Fig. 2) und Nr. 1b (Fig. 3 und Fig. 4) geben keine wesentlichen Unterschiede, sie sind feinkörnig, nur in schwach geätztem Feil von Nr. 1b zeigten sich feine unregelmässig begrenzte krystallinische Körner.

Probe Nr. 2a (Fig. 5 und Fig. 6) und Nr. 2b (Fig. 7 und Fig. 8) zeigen nur feinkörnige Structur und findet man keine wesentlichen Unterschiede.

Probe Nr. 3a (Fig. 9) und Nr. 3b (Fig. 10) sind feinkörnig, wie in den verschiedenen mikroskopischen Abbildungen und Mikrophotographien angegeben wurde.

2. Gerade Stellung bei der schwachen Vergrösserung.

Alle Proben zeigen keine Unterschiede und keine charakteristischen Erscheinungen.

[40]) Näheres siehe Kerpely, Fortschritte der Eisenhütten-Technik, 16. und 17. Jahrgang, p. 9.

3. Bei der starken Vergrösserung.

Bei Probe Nr. 1a (Fig. 2) zeigen sich parallele Lamellen von glänzender Masse, sie betragen ungefähr 3 bis 3,5 des mikroskopischen Gesichtsfeldes und sind theilweise von porphyrartiger Structur durchsetzt.

Probe Nr. 1b (Fig. 4) dagegen zeigt eine porphyrartige Structur und die glänzenden Theile, sowie auch dunklen Theile begrenzen sich durch einen dunklen aderartigen Streifen. Die glänzenden Theile haben wieder für sich streifartige parallele Lamellen, welche alle nicht in derselben Richtung laufen, sondern für sich charakterisirt sind. Das Verhältniss zwischen den dunklen und glänzenden Theilen beträgt ungefähr 10 : 2 bis 10 : 2,3.

Vergleicht man die Structur von Nr. 1a und Nr. 1b in schwach geätztem Zustande bei starker Vergrösserung — 200facher lineale —, so zeigt sich die Korngrösse beider Structuren wesentlich verschieden, nämlich die hellen Kornflächen des glänzenden Stahls (Fig. 3), welche von den dunklen aderartigen Lamellen umgeben sind, sind grösser als dieselben des langsam abgekühlten Stahls (Fig. 1).

Probe Nr. 2a (Fig. 6) besitzt ungefähr über 3,3 mehr glänzende Theile als Grundmasse, welche sich in Säure leicht auflöst.

Bei Probe Nr. 2b (Fig. 8) hat die glänzende Masse nur circa 2,5—2 der ganzen Felder.

Vergleicht man die Structur von Nr. 2a und Nr. 2b in schwach geätztem Zustande bei starker Vergrösserung, so zeigen sich die Korngrössen der hellen Theile der Fig. 7, sind grösser als die der Fig. 5.

Betrachtet man die Structuren von Nr. 1a, 1b, 2a und 2b in stark geätztem Zustande bei starker Vergrösserung, so zeigt sich ausnahmslos die charakteristische Erscheinung der parallel laufenden Lamellen auf dem glänzenden Theile, welche von dem dunklen Theile umgeben sind, kreuz und quer.

Endlich zeigt sich die Korngrösse im langsam abgekühlten Zustande der Nr. 3a (Fig. 9) grösser als die der im Wasser

abgelöschten Probe desselben Stücks (Fig. 10) und die Vertheilung der glänzenden und dunklen Theile ist so, wie man sie bei langsam abgekühltem und gehärtetem Stahl beobachten kann, d. h. die Grundmasse der gehärteten Probe ist ungefähr im gleichen Verhältnisse mit der Härtemasse — glänzenden Masse —, während in gewöhnlichem Zustande — langsam abgekühlt — derselbe Stahl die glänzenden Massen vorwiegend mehr — ungefähr 0,4 — besitzt, als die dunklen Theile.

Das flüssige Eisen kann als eine Lösung verschiedener Körper im flüssigen Eisen aufgeführt werden, wobei dieselben zu einem Theil in chemischer Verbindung mit dem Eisen sind, während sie anderntheils rein mechanisch in demselben gelöst erscheinen. Den Vorgang der Lösung der Körper in flüssigem Eisen kann man sich an dem Bilde einer Lösung verschiedener Salze im Wasser klar machen; ebenso wie diese Salze in verschiedener Menge auflöst und die chemischen und physikalischen Eigenschaften doch verschieden sind.

Obwohl das Eisen zahlreiche Beimengungen enthält, so sind diese doch im Wesentlichen zwei selbstständig nebeneinander ausgebildete Körper, welche in dem flüssigen Zustande des Eisens gelöst und gleichmässig legirt und beim Erstarren getrennt sind, nämlich die Haupt- oder Grundmasse, welche aus der Legirung des Eisens mit dem Härtungskohlenstoff, Phosphor, Schwefel u. a. m. bestehen und in Säuren leicht angreifbar sind; und die harte Masse — schlechtweg bezeichnet man sie auch Eisencarbid —, welche innerhalb der Hauptmasse sich ablagert, diese aderförmig oder netzartig durchsetzt, bei einigen Eisensorten auch sogar nur in Form einzelner getrennter Anhäufungen erscheint und in Säuren schwerer löslich sind, als die Hauptmasse.

Schleift man das Eisen und behandelt es mit einem schwächeren Lösungsmittel, so greift das Lösungsmittel die harte Masse weniger an als die Hauptmasse, wodurch die Erhebungen und Vertiefungen hervortreten, und betrachtet man alsdann die Fläche unter dem Mikroskop, so lassen sich ohne Schwierigkeit jene beiden Bestandtheile von einander unterscheiden.

Die Hauptmasse, welche aus Eisen und Härtungskohlenstoff entsteht, und wenn das Eisen gleichmässig ist, ein ganz gleichmässiges Gefüge hat, zeigt kleine Körper, welche von einem sehr feinen, glänzenden Netzwerke umzogen sind; nach dem Anlassen aber erscheint sie als eine porphyrartige Structur.[41] Der Carbidrückstand, den Dr. C. G. Müller[42] beim Auflösen des ungehärteten Stahls in verdünnter Schwefelsäure erhielt, besteht aus einer rohen Fläche von Silberglanz, grau, unregelmässig, gewöhnlich runden Körpern in vereinzelten Bestandtheilen.

Dalliack fand ebenfalls[43] ein sehr gleichmässig vertheiltes Netz glänzender weisser Adern, innerhalb welcher graue Flächen eingeschlossen sind, und glänzende, etwas erhabene härtere, leicht polirbare und gegen Säuren widerstandsfähigere Streifen aus Eisen mit chemisch gebundenem Kohlenstoff.

Dr. Sorby[44] beschäftigt sich schon lange Jahre mit mikroskopischen Untersuchungen, er fand verschiedene Bestandtheile im Eisen, welche chemisch und physikalisch verschieden zu sein scheinen und bezeichnet sie auch mit verschiedenen Benennungen.

Die Bestandtheile sind: Eisen ohne Kohlenstoff, Graphit, pealartige Masse, eine sehr harte Verbindung, kleine rubinfarbene oder dunkle Krystalle und unreine Rückstände. Nach seiner Beobachtung scheint eine sehr harte Verbindung statt zu haben; es scheint ein äusserst hartes, homogenes und structurloses Eisencarbid zu sein, welches Carbidkohlenstoff enthält und sich vor allen Dingen durch Säure schwer angreifen lässt. Es wurde noch nicht festgestellt, ob es in dem gehärteten Stahl verschwindet oder nur im ungehärteten zum Vorschein kommt.

Die anderen Bestandtheile bilden in dem Stahl die Hauptmasse, diejenigen Körper, durch welche das Eisen mit dem

[41]) Stahl und Eisen 1887 p. 82.

[42]) Stahl und Eisen 1888 p. 291.

[43]) Berg- uno Hüttenmännische Zeitung 1883 p. 548.

[44]) Iron 1887 p. 27; Journal of the Iron and Steel Institute 1886, I. p. 140; 1887. I. p. 255; Stahl und Eisen 1888 p. 90; Kerpely. Fortschritte der Eisenhüttentechik 1887 pp. 71 und 162.

Härtungskohlenstoff und sonstigen Beimengungen legirt ist und die in verschiedenen Eisensorten und Behandlungen verschiedentlich modificirt zu werden scheinen.

Das Mangan giebt dem Eisen bekannte Krystalle und Geh. Bergrath Dr. Wedding[45] bemerkte, dass selbst geringerer Mangangehalt in Eisen, besonders in Roheisen, sich stets in einer besonderen Krystallisation kund giebt, die strahlförmig kreuz und quer durchläuft.

Vom Prof. A. Martens ist auf verschiedenen Schliffen die Beobachtung gemacht worden und er bemerkte,[46] dass die angelassene Fläche die Aetzfiguren in Folge ihrer helleren Farbe klar und bestimmt von dem dunkleren Grunde sich abheben lassen, er hat gekennzeichnet, dass die hellen Flecke Vertiefungen und nicht Erhöhungen darstellen. Es kommen auch einzelne rundliche dunkle Flecke vor, die als Erhöhungen, als Vertiefungen aufzufassen sind, welche stets von einem helleren Rande umgeben sind.

Die schmutziggelben und rothen Thöne in den blauen Flächen der Aetzfiguren stellen fast durchweg schwache Erhöhungen in denselben vor, und es wäre wohl nicht unwahrscheinlich, dass sie dadurch entstanden sind, dass die wenig gekohlte Eisenmasse durch die Säuren fast ganz hervorgekommen sind und dadurch an den fraglichen Stellen die härtere Grundmasse wieder zum Vorschein kommt.

Von Osmond[47] wurde neuerdings eine Untersuchung angestellt, wobei er in drei verschiedenen Stahlsorten folgende Erscheinungen fand: Der sehr weiche Stahl ist von den polyëdrischen Körnern des fast reinen Eisens gebildet, die alle eine krystallinische Orientirung zeigen, welche aus denselben Körnern entstehen, aber in verschiedenen Körnern veränderlich sind. Die Körner des Eisens erschienen von fremden Massen umzogen — Carbid des Eisens. Je höher die Temperatur stieg, desto mehr werden zunächst die Körner im

[45]) Stahl und Eisen 1886 p. 369.

[46]) Zeitschrift d. Vereins deutscher Ingenieure 1878, XXII. p. 11. Kerpely, Fortschritte für Eisenhüttentechnik, 15. Jahrgang p. 8.

[47]) Engineering 1891 p. 717.

Grossen, ohne ihre Form zu ändern; stieg die Temperatur noch höher, so bildete sich eine Gruppe von parallelen Banden-Lamellen. In dem mittelharten Stahl bestehen die weissen Partien von fast reinem Eisen und die dunklen Theile aus einem Gemisch von Eisen und Carbid, welches Dr. Lorby als eine pealartige Masse bezeichnet.

Im Metalle würde wahrscheinlich das reine Eisen zerrissen und getrennte Streifen bilden, wenn der Stahl gehärtet oder auch bearbeitet wird. Lässt man die Temperatur steigen, so bekommt man die Form der polyëtrischen Körner mehr und mehr zum Vorschein, bis das reine Eisen durch die Körner vollständig bedeckt wird und verwachsen mit demselben unter Bildung feiner paralleler Lamellen. In hartem Stahl endlich zeigt sich das reine Eisen beinahe zu gleicher Art, aber es ist natürlich seltener.

Osmond forschte nach, und nachdem er dieselben photographiren liess, so zeigten sie, wenn 300 Diameter vergrössert ward, dunkle und brillante Streifen, die schon Dr. Lorby entdeckt hatte und von ihm sind die abwechselnden Lamellen von Eisen und Eisencarbid beobachtet worden.

J. A. Brinell[48] beobachtete, dass bei dem Härten nicht nur die Umwandlung des Kohlenstoffs in Härtungskohlenstoff ausgeübt wird, sondern auch die Texturänderung gleichzeitig stattfindet und zwar die Structuren des gehärteten Stahls bedeutend dichter als die des ursprünglichen Zustandes.

Es ist wiederholt hervorgehoben worden, dass die Anzahl der untersuchten Proben nicht genügt, sogar allzugering ist, um die Schlussfolgerung über die Verschiedenheit der in gewöhnlichem, also langsam abgekühltem, und gehärtetem, d. h. plötzlich im Wasser abgelöschtem Zustande desselben Manganstahls zu ziehen und also sind natürlich diese Schlüsse noch sehr unzuverlässige. Aus vereinzelten Beobachtungen mittelst des chemisch-analytischen, mitunter auch etwas physikalischen und mikroskopischen Weges allgemein gültige Schlüsse ziehen zu wollen, wäre zwar verfrüht, aber der Versuch soll vorbe-

[40]) Jern-Kontorets Annaler 1885 p. 9.

haltlich späterer Correcturen dennoch gemacht werden, um weitere damit anzuregen.

Ich will aber wenigstens die Resultate aller Beobachtungen, welche ich selbst gemacht habe, kurz zusammenstellen:

1. Das specifische Gewicht des Manganstahls in plötzlich abgelöschtem Zustande ist scheinbar grösser als das des langsam abgekühlten Stahls, während sich gewöhnlich gerade umgekehrte Erscheinungen ergeben.

2. Der Härtegrad des abgelöschten Manganstahls ist grösser als der des langsam abgekühlten, wie man im gewöhnlich gehärteten und ungehärteten Stahl beobachten kann. Der Härtegrad wird wahrscheinlich ertheilt von dem Härtungskohlenstoffgehalt, d. h. der abgelöschte Stahl enthält eine ziemlich grosse Menge Grundmasse, in welcher der Härtungskohlenstoff legirt ist und dadurch vornehmlich die Härte des Eisens erhöht.

Der Härtungskohlenstoffgehalt lässt sich durch Analyse ermitteln und das Verhältniss der Härtemasse und Grundmasse kann durch mikroskopische Untersuchung nachgewiesen werden.

3. Der Gehalt des Carbidkohlenstoffes ist in dem Manganstahl verhältnissmässig gross, welcher vielleicht vom hohen Gehalt des Mangans begünstigt wird und es ist die Fähigkeit des Mangans, welche schon verschiedentlich nachgewiesen, den Gehalt des sogenannten chemisch gebundenen Kohlenstoffs zu erhöhen.

Es wird das Mangan nicht nur den Gehalt des chemisch gebundenen Kohlenstoffes erhöhen, vielmehr es begünstigt dasselbe das Verbleiben des Carbidkohlenstoffes im Eisencarbid in allen Fällen. Je mehr der Carbidkohlenstoff im Eisen enthalten, um so weicher das Eisen.

4. Die charakteristischen Merkmale der Gefüge des Manganstahls sind die parallelen dunklen Lamellen auf der Fläche, welche von der Grundmasse umgeben sind. Diese Erscheinung beobachtet man manchmal in manganreichen Eisensorten. Es ist besonders zu bemerken, dass die parallelen Lamellen

besonders in solchem Eisen vorkommen, in welchem viel Mangan zugegen ist und dass sie im gewöhnlichen Stahle gar nicht bemerkbar sind.

5. Obwohl man die Körnergrösse mikrometrisch nicht feststellen kann, weil dieselbe verschiedene Grösse besitzt, so sieht man doch unter dem Mikroskop, dass die Körnergrösse des gehärteten Manganstahls grösser ist als die der langsam abgekühlten (Fig. 1, 3, 5 und 7). Die Erscheinung ist in dem gewöhnlichen Stahle oder Eisen noch gar nicht oder kaum vorgekommen; im Gegentheil, das Gefüge des gehärteten Stahles soll mehr feinkörniger sein als das des langsam abgekühlten. Diese Thatsachen beweisen Figur 9 und 10, welche der Struktur der gewöhnlichen manganarmen Stahlsorten entsprechen. Der Manganstahl zeigt hingegen die entgegengesetzte Erscheinung, die man ebenfalls als ein charakteristisches Merkmal des Manganstahls betrachten kann.

6. Die Zähigkeit und Geschmeidigkeit des Manganstahls in dem plötzlich abgelöschten Zustande kann wohl nicht von der Kohlenstoffform hervorgerufen sein, weil der Kohlenstoff nicht anderem entspricht, als man im gewöhnlichen gehärteten Stahl beobachtet, d. h. der Härtungskohlenstoffgehalt ist vorwiegend mehr als Carbidkohlenstoff, wodurch der Stahl natürlich härter wird. Diese Erscheinung lässt sich durch den Härtegrad beweisen. Man muss hierbei aber in Betracht ziehen, dass das Mangan das Verbleiben des Carbidkohlenstoffs zu begünstigen scheint. Die Zähigkeit dürfte wahrscheinlich von der Gestalt der Moleculare hervorzurufen sein, die man bei Gefügenuntersuchung beobachten kann; ob dieselbe von dem Mangan bewirkt wird, bleibt noch unentschieden.

Die vorstehende Arbeit habe ich, was ihren analytischen Theil betrifft, im Eisenhütten-Laboratorium der Königl. Sächs. Bergakademie zu Freiberg unter den Augen des Herrn Bergrath Prof. Ledebur angefertigt, und ich habe für mannigfachen gütigen Rath meinen wärmsten Dank auch hier auszusprechen. Was den mikroskopischen Theil anbelangt, so ist dieser im Laboratorium der Königl. Preuss. mechan.-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg unter den Anregungen und Unterstützungen des Herrn Prof. Martens ausgearbeitet, und auch diesem Herrn habe ich für alle seine viele freundliche Bereitwilligkeit hier nochmals meinen aufrichtigen Dank zu wiederholen.

Tafel I.

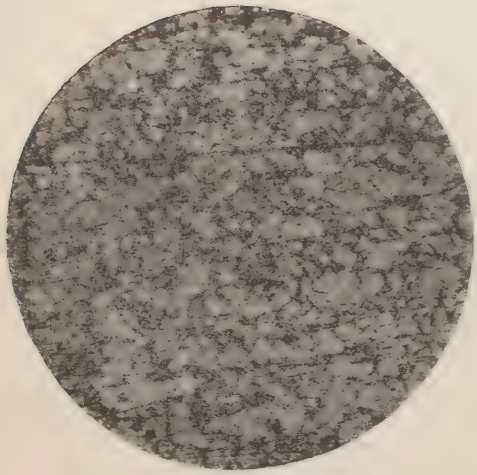

Fig. 1. **Manganstahl Nr. 1a**
in gewöhnlichem Zustande; in Schwefelsäure schwach geätzt;
in 200facher linearer Vergrösserung.

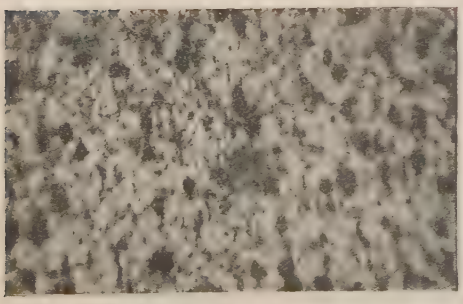

Fig. 2. **Manganstahl Nr. 1a**
in gewöhnlichem Zustande; in Schwefelsäure stark geätzt;
in 250facher linearer Vergrösserung.

Tafel II.

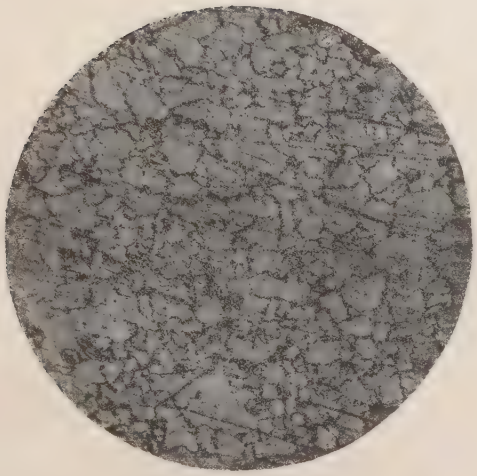

Fig. 3. **Manganstahl Nr. 1b**
in Wasser abgelöscht; in Schwefelsäure schwach geätzt;
in 200facher linearer Vergrösserung.

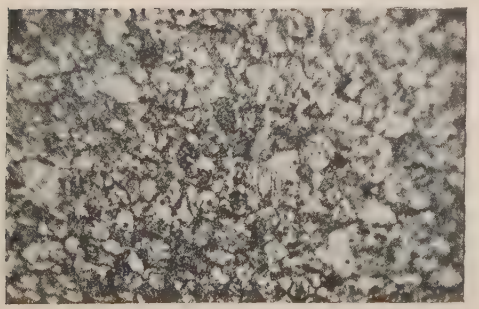

Fig. 4. **Manganstahl Nr. 1b**
in Wasser abgelöscht; in Schwefelsäure stark geätzt;
in 250facher linearer Vergrösserung.

Tafel III.

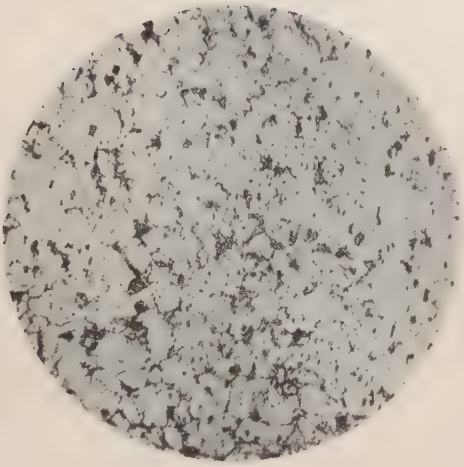

Fig. 5. **Manganstahl Nr. 2a**
in gewöhnlichem Zustande; in Schwefelsäure schwach geätzt;
in 200facher linearer Vergrösserung.

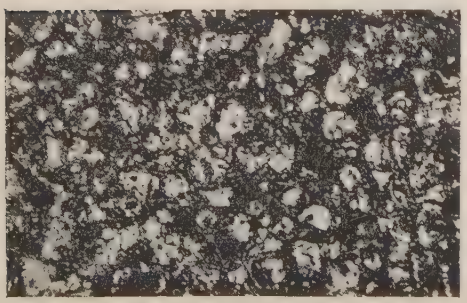

Fig. 6. **Manganstahl Nr. 2a**
in gewöhnlichem Zustande; in Schwefelsäure stark geätzt;
in 200facher linearer Vergrösserung.

Tafel IV.

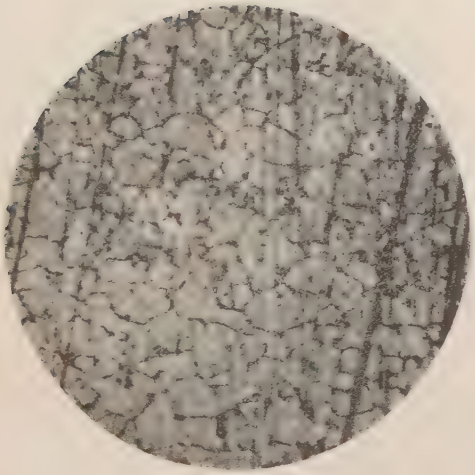

Fig. 7. **Manganstahl Nr. 2b**
in Wasser abgelöscht; in Schwefelsäure schwach geätzt;
in 200facher linearer Vergrösserung.

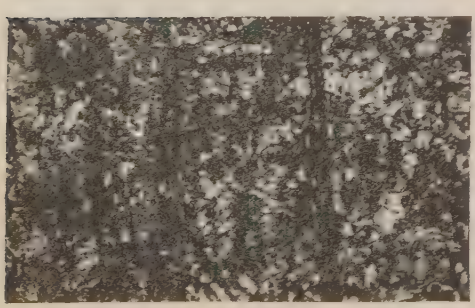

Fig. 8. **Manganstahl Nr. 2b**
in Wasser abgelöscht; in Schwefelsäure stark geätzt;
in 200facher linearer Vergrösserung.

Tafel V.

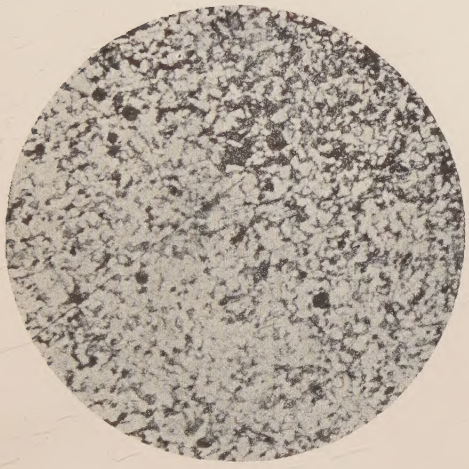

Fig. 9. **Sogenannter Manganstahl Nr. 3** in gewöhnlichem Zustande; in Salzsäure geätzt; in 200facher linearer Vergrösserung.

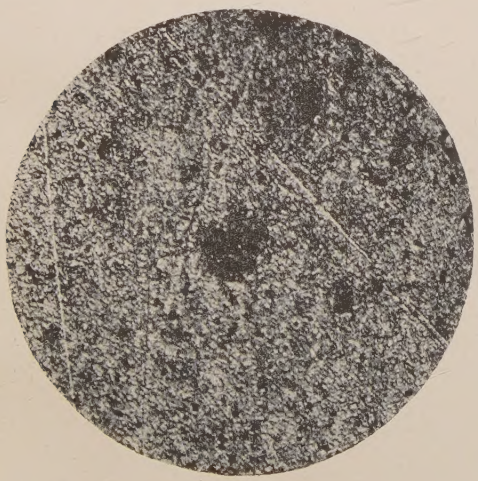

Fig. 10. **Sogenannter Manganstahl Nr. 3** in Wasser abgelöscht; in Salzsäure geätzt; in 200facher linearer Vergrösserung.